

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-279412
(P2001-279412A)

(43)公開日 平成13年10月10日(2001.10.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 2 3 C 2/06		C 2 3 C 2/06	4 K 0 2 7
C 2 2 C 18/00		C 2 2 C 18/00	
38/00	3 0 1	38/00	3 0 1 T
38/02		38/02	
C 2 3 C 2/28		C 2 3 C 2/28	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-92234(P2000-92234)

(22)出願日 平成12年3月29日(2000.3.29)

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 本田 和彦

君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君
津製鐵所内

(72)発明者 高橋 彰

君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君
津製鐵所内

(74)代理人 100105441

弁理士 田中 久喬

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐食性の良好なS i 含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 新たな設備を設置することなく、めっき性が良好で且つ耐食性の優れた高S i 含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法の提供。

【解決手段】 S i O₂の内部酸化状態にしたS i 含有量が0.4~2.0重量%の鋼板の表面に、Z n-A l-F e合金めっき、又は、Z n-A l-M g-F e合金めっきを形成する。S i O₂の内部酸化の際には、鋼板を酸化帯において燃焼空気比0.9~1.2の雰囲気下で酸化し、次いで、還元帯において、S i 含有量(質量%) (C S i)・水分圧(P H₂O)・水素分圧(P H₂)が下記式を満たすように制御された雰囲気下で還元する。

$$-0.8 \leq \log (P H_2 O / P H_2) \leq 0.5 C S i - 3$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板の表面に第1層としてSiO₂の内部酸化物の含有量が0.4～2.0質量%である層を3μm以下形成し、その上にAl:0.05～0.5質量%、Fe:7～15質量%、残部Zn及び不可避的不純物からなる合金化溶融亜鉛めっき層を形成させたことを特徴とする耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板の表面に第1層としてSiO₂の内部酸化物の含有量が0.4～2.0質量%である層を3μm以下形成し、その上にAl:0.05～0.5質量%、Mg:0.05～1.0質量%、Fe:7～15質量%、残部*

$$-0.8 \geq \log(PH_2O/PH_2) \leq 0.5CSi-3 \quad \cdots (1)$$

ただし、CSiはSi含有量(質量%)

【請求項4】 Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板に溶融亜鉛めっきを施す際、該鋼板を酸化帯において燃焼空気比0.9～1.2の雰囲気にて酸化し、その後の還元帯における水分圧と水素分圧の対数log(PH₂O/PH₂)が下式(1)を満たす雰囲気で還元※

$$-0.8 \geq \log(PH_2O/PH_2) \leq 0.5CSi-3 \quad \cdots (1)$$

ただし、CSiはSi含有量(質量%)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法に係わり、詳しくは、優れた耐食性を有し、種々の用途、例えば建材用や自動車用鋼板として適用できるめっき鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】耐食性の良好なめっき鋼板として最も良く使用されるものに合金化溶融亜鉛めっき鋼板がある。この合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、通常、鋼板を脱脂後に無酸化炉で予熱し、表面の清浄化及び材質確保のために還元炉にて還元焼鈍を行い、その後溶融亜鉛浴に浸漬し、付着量を制御した後に合金化処理を施すことによって製造される。このようにして製造されためっき鋼板は、耐食性及びめっき密着性等に優れることから自動車用鋼板や建材用鋼板として広く使用されている。

【0003】これらの鋼板のうち、高Si含有高強度鋼板はめっき性の不良が問題となる。めっき性の改善のために例えば、特開昭55-122865号公報には、無酸化炉において鋼表面に酸化膜の厚みが400～1000Åになるように酸化した後、水素を含む雰囲気下で焼鈍し、めっきする方法が開示されている。この方法は酸化帯で鉄酸化膜を積極的に生成させることでSi酸化物の生成を抑制し、めっき密着性を向上させることを目的としている。

【0004】しかしながら、この方法では鉄酸化膜の還★50

*Zn及び不可避的不純物からなる合金化溶融亜鉛めっき層を形成させたことを特徴とする耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項3】 Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板に溶融亜鉛めっきを施す際、該鋼板を酸化帯において燃焼空気比0.9～1.2の雰囲気にて酸化し、その後の還元帯における水分圧と水素分圧の対数log(PH₂O/PH₂)が下式(1)を満たす雰囲気で還元した後、Al:0.05～0.25質量%を含有する亜鉛めっき浴にて溶融亜鉛めっきし、460～550℃で合金化処理を行うことを特徴とする請求項1記載の耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

※した後、Al:0.05～0.25質量%及びMg:

0.05～1.0質量%を含有する亜鉛めっき浴にて溶融亜鉛めっきし、460～550℃で合金化処理を行うことを特徴とする請求項2記載の耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

★元時間の制御は実際上困難であり、還元時間が長すぎるとSiの表面濃化を引き起こし、短すぎると鋼表面に鉄の酸化膜が残存するため、完全にめっき性不良を解消することはできず、また、完全にSi酸化物生成を抑制することができないという問題点を有している。この問題点を解決するために例えば、特開平2-38549号公報では、焼鈍前にプレめっきを施す方法が開示されている。しかしながらこの方法ではプレめっきの設備が必要となり、設置スペースがない場合は採用できず、またプレめっき設備設置による生産コスト上昇は避けられない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はプレめっき設備のような新たな設備を設置することなく、めっき性が良好で且つ耐食性の優れた高Si含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法を提供すべくなされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高強度鋼板のめっき処理について鋭意研究を重ねた結果、Siの表面濃化はSiO₂の外部酸化膜に起因するため、還元雰囲気を適切に制御しSiO₂を内部酸化状態にすることによって、めっき性不良を防止することができることを見出した。また、SiO₂を内部酸化状態にしたSi含有高強度鋼板の表面にZn-Al-Fe合金めっき、または、Zn-Al-Mg-Fe合金めっきを形成することにより耐食性の良好なSi含有高強度溶融めっき鋼板を得られることを見出し、本発明を完成するに至っ

た。

【0007】即ち、本発明の要旨とするところは、以下の通りである。

【0008】(1) Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板の表面に第1層としてSiO₂の内部酸化物の含有量が0.4～2.0質量%である層を3μm以下形成し、その上にAl:0.05～0.5質量%、Fe:7～15質量%、残部Zn及び不可避的不純物から合金化溶解亜鉛めっき層を形成させたことを特徴とする耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶解亜鉛めっき鋼板。

【0009】(2) Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板の表面に第1層としてSiO₂の内部酸化物の含有量が0.4～2.0質量%である層を3μm以下形成し、その上にAl:0.05～0.5質量%、*

$$-0.8 \geq \log(PH_2O/PH_2) \leq 0.5CSi - 3 \quad \cdots (1)$$

ただし、CSiはSi含有量(質量%)

【0011】(4) Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板に溶解亜鉛めっきを施す際、該鋼板を酸化帯において燃焼空気比0.9～1.2の雰囲気にて酸化し、その後の還元帯における水分圧と水素分圧の対数10log(PH₂O/PH₂)が下式(1)を満たす雰囲気※

$$-0.8 \geq \log(PH_2O/PH_2) \leq 0.5CSi - 3 \quad \cdots (1)$$

ただし、CSiはSi含有量(質量%)

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0013】まず、本発明におけるSi含有高強度合金化溶解亜鉛めっき鋼板とは、Siの含有量が0.4～2.0質量%である高強度鋼板上にZn-Al-Feめっき層を形成させたもの、または、Zn-Al-Mg-Feめ

【0014】本発明においてZn-Al-Feめっき層中のAlを0.05～0.5質量%に限定した理由は、0.05質量%未満だと合金化処理時にZn-Fe合金化が進み過ぎ、地鉄界面に脆い合金層が発達し過ぎることによってめっき密着性が劣化するためである。また、0.5質量%を超えるとFe-Al-Zn系バリア層が厚く形成され過ぎ、合金化処理時に合金化が進まず目的とする鉄含有量のめっきが得られないので上限を0.5質量%とした。

【0015】また、Zn-Al-Feめっき層中のFeを7～15質量%に限定した理由は、7質量%未満だとめっき表面に柔らかいZn-Fe合金が形成され、プレス成形性を劣化させるためであり、15質量%を超えると地鉄界面に脆い合金層が発達し過ぎることによってめっき密着性が劣化するためである。

【0016】次に、本発明においてZn-Al-Mg-Feめっき層中のAlを0.05～0.5質量%に限定した理由は、0.05質量%未満だと合金化処理時にZn-Fe合金化が進み過ぎ、地鉄界面に脆い合金層が発★50

*Mg:0.05～1.0質量%、Fe:7～15質量%、残部Zn及び不可避的不純物から合金化溶解亜鉛めっき層を形成させたことを特徴とする耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶解亜鉛めっき鋼板。

【0010】(3) Siの含有量が0.4～2.0質量%である鋼板に溶解亜鉛めっきを施す際、該鋼板を酸化帯において燃焼空気比0.9～1.2の雰囲気にて酸化し、その後の還元帯における水分圧と水素分圧の対数10log(PH₂O/PH₂)が下式(1)を満たす雰囲気※で還元した後、Al:0.05～0.25質量%を含有する亜鉛めっき浴にて溶解亜鉛めっきし、460～550℃で合金化処理を行うことを特徴とする前記(1)項記載の耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶解亜鉛めっき鋼板の製造方法。

※で還元した後、Al:0.05～0.25質量%及びMg:0.05～1.0質量%を含有する亜鉛めっき浴にて溶解亜鉛めっきし、460～550℃で合金化処理を行うことを特徴とする前記(2)項記載の耐食性の良好なSi含有高強度合金化溶解亜鉛めっき鋼板の製造方法。

★達し過ぎることによってめっき密着性が劣化するためである。また、0.5質量%を超えるとFe-Al-Zn系バリア層が厚く形成され過ぎ、合金化処理時に合金化が進まず目的とする鉄含有量のめっきが得られないので上限を0.5質量%とした。

【0017】また、Zn-Al-Mg-Feめっき層中のMgを0.05～1.0質量%に限定した理由は、0.05質量%未満では塗装傷部の耐赤錆性の向上が見られず、1質量%を超えるとめっき浴中のドロスの発生量が大幅に増加し工業的に操業が困難になるためである。

【0018】また、Zn-Al-Feめっき層中のFeを7～15質量%に限定した理由は、7質量%未満だとめっき表面に柔らかいZn-Fe合金が形成され、プレス成形性を劣化させるためであり、15質量%を超えると地鉄界面に脆い合金層が発達し過ぎることによってめっき密着性が劣化するためである。

40 【0019】更に、本発明によるSi含有高強度合金化溶解亜鉛めっき鋼板において、高強度鋼板とめっき層との間にSiO₂の内部酸化物の含有量が0.4～2.0質量%である層を3μm以下に限定した理由は、3μmを超えるとSiO₂の内部酸化物を含む層が脆くなり、めっき層が剥離し易くなるためである。

【0020】めっき不良の原因は、焼鈍中の還元帯内で鋼板表面に生成するSi酸化物である。本発明において、鋼中のSi含有量CSiを0.4～2.0質量%に限定した理由は、本発明によりSi酸化物の生成を抑制できる鋼中Si濃度は2.0質量%以下までの範囲であ

り、Si濃度が0.4質量%未満になると鋼板そのものが十分な強度を持つことができないためである。

【0021】本発明により高強度鋼板に溶融亜鉛めっきを行うためには、まず、連続式溶融めっきラインにおける酸化帯で鉄酸化膜を数千Å生成させる。鉄酸化膜中はSiが拡散し難いため、これによりSi酸化物の生成は抑制される。ただし、鉄酸化膜を形成せしめる時の酸化帯の燃焼空気比はSi酸化物の形成を抑制するに十分な鉄酸化膜を生成させるため0.9以上必要であり、0.9未満の場合は十分な鉄酸化膜を形成できない。また、燃焼空気比が1.2を超えると酸化帯内で形成される鉄酸化膜厚が厚すぎて、次の還元帯、及びめっき浴内で還元しきれなくなり、酸化膜層がめっき層の下に残るため、めっき密着性を阻害してしまう。従って、酸化帯の燃焼空気比は0.9～1.2の範囲に制御する必要がある。

【0022】次に、還元帯においては、水分圧と水素分圧の対数 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ が下式(1)を満たす雰囲気下で還元を行う必要がある。還元帯では、 H_2 を1～70質量%の範囲で含む N_2 ガスを用いる。また、水分圧と水素分圧(P_{H_2O}/P_{H_2})は炉内に水蒸気を導入することにより制御する。

【0023】 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ を-0.8以下とした理由は、-0.8を超えると酸化帯で生成した鉄の酸化膜を還元できないためである。一方、 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ を0.5 \leq CSi-3以上とした理由は、0.5 \leq CSi-3未満ではSiの外部酸化が起これ、鋼板表面に SiO_2 の外部酸化膜を形成し、めっき不良を起こすためである。即ち、還元帯は鉄の酸化膜を還元し、 SiO_2 を内部酸化状態にする雰囲気にする必要がある。ここで、Siの内部酸化とは鋼板内に拡散した酸素が合金の表層付近でSiと反応して酸化物を析出する現象である。内部酸化現象は、酸素の内方への拡散速度がSiの外方への拡散速度よりはるかに速い場合、即ち、雰囲気中の酸素ポテンシャルが比較的高いか若しくはSiの濃度が低い場合に起こる。この時Siは殆ど動かず、その場で酸化されるため、めっき不良の原因である鋼板表面へのSi濃化を防ぐことができる。

【0024】めっき浴中のAlの下限を0.05質量%としたのは、これ未満だと合金化処理時においてZn-Fe合金化が進み過ぎ、地鉄界面に脆い合金層が発達し*

*過ぎてめっき密着性が劣化するためである。Alの上限を0.25質量%としたのは0.25質量%を超えるとめっき時にFe-Al-Zn系バリア層が形成され易く、合金化処理時において合金化が進まないためである。

【0025】また、めっき浴中に更にMgを含有させる場合において、Mgの下限を0.05質量%としたのは、合金化促進効果と共に塗装傷部の耐赤錆性が向上する効果も認められるためである。上限を1質量%としたのは、これを超えるとめっき浴中のドロスの発生量が大幅に増加し操業性を著しく悪化させるためである。

【0026】また、更に、本発明で使用されるめっき浴中には通常微量元素として添加されるNi、Sb、Pb、Fe等を含んでいても、本発明の効果に特に影響はない。

【0027】合金化処理温度は460～550℃の範囲で行うのが最適である。460℃未満では合金化が進みにくく、550℃を超えると合金化が進み過ぎ、地鉄界面合金層が発達し過ぎてめっき密着性が劣化する。合金化時間については特に定めないが、合金化温度とのバランスで決まり、通常10～40秒の範囲が実際の操業上適切である。めっき付着量についても、特に定めないが、耐食性の観点からは 10 g/m^2 以上が好ましく、加工性の観点からは 150 g/m^2 以下であることが望ましい。尚、下地のSi含有鋼強度鋼板としては、熱延鋼板、冷延鋼板共にしようにでき、また、通常の極低炭素系のTi、Nb、Bなどを更に添加した高張力鋼板にも本発明は適用できる。

【0028】

【発明の実施の形態】以下に実施例に基づき、本発明を具体的に説明する。

【0029】(実施例1)表1に示す供試材を連続式溶融亜鉛めっきラインの前処理炉にて焼鈍を行い、表2に示すめっき処理を行った。この前処理炉の酸化帯の燃焼空気比は0.95に調節し、還元帯は水素を10質量%含む窒素ガスに水蒸気を導入し水分圧と水素分圧の対数 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ が-1～-3になるように調節した。

【0030】

【表1】

鋼板 記号	鋼板 種類	化学成分 (mass%)								備考
		C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	
鋼板A	冷延鋼板	0.0018	0.02	0.04	0.016	0.008	0.038	0.003	0.004	Siが本発明範囲外
鋼板B	冷延鋼板	0.072	0.4	0.82	0.01	0.006	0.071	0.062	-	
鋼板C	冷延鋼板	0.005	0.85	0.74	0.012	0.019	0.075	0.058	0.016	
鋼板D	冷延鋼板	0.02	1.62	1.81	0.005	0.003	0.048	0.034	-	
鋼板E	冷延鋼板	0.084	1.83	2.35	0.004	0.005	0.063	0.018	0.017	
鋼板F	熱延鋼板	0.077	1.47	1.69	0.011	0.002	0.054	0.002	-	

下線付きは本発明範囲外

【0031】

* * 【表2】

番号	鋼板 記号	酸化帯 燃焼空気比	還元帯 log (PH ₂ O/PH ₂)	めっき層 (mass%)			内部酸化層 厚さ	めっき 密着性	TS	備 考
1	鋼板A	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0μm	合 格	不合格	比較例
2	鋼板A	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0μm	合 格	不合格	比較例
3	鋼板B	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
4	鋼板B	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
5	鋼板B	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
6	鋼板B	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
7	鋼板C	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
8	鋼板C	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
9	鋼板C	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
10	鋼板C	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
11	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
12	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
13	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
14	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
15	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	3μm	合 格	合 格	本発明例
16	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	—	10	3μm	合 格	合 格	本発明例
17	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	5μm	不合格	合 格	比較例
18	鋼板D	0.95	-1~-3	0.25	—	10	5μm	不合格	合 格	比較例
19	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
20	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
21	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
22	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
23	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	3μm	合 格	合 格	本発明例
24	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	—	10	3μm	合 格	合 格	本発明例
25	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	5μm	不合格	合 格	比較例
26	鋼板E	0.95	-1~-3	0.25	—	10	5μm	不合格	合 格	比較例
27	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
28	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	—	10	0μm	合 格	合 格	本発明例
29	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
30	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	—	10	1μm	合 格	合 格	本発明例
31	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	3μm	合 格	合 格	本発明例
32	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	—	10	3μm	合 格	合 格	本発明例
33	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	0.5	10	5μm	不合格	合 格	比較例
34	鋼板F	0.95	-1~-3	0.25	—	10	5μm	不合格	合 格	比較例

下線付きは本発明範囲外

【0032】溶融亜鉛めっきは、めっき浴温460℃、Alを含有する、またはAl及びMgを含有する溶融亜鉛めっき浴でめっきし、窒素ガスワイピングによりめっき付着量を60g/m²に調整した。その後、460～550℃の合金化炉で合金化処理を行い、得られためっき鋼板のめっき密着性を評価した。

【0033】めっき密着性は、パウダリングを検査し、その剥離巾が3mm超となった場合を不合格とした。鋼板の強度試験は、JIS Z 2201に準じて行い、350MPa以上の引っ張り強度を合格とした。評価結果を表2に示す。

【0034】番号1、2は鋼板AのSi含有量が本発明の範囲外であるため強度が不合格となった。番号17、※

※18、25、26、33及び34は内部酸化層の厚さが本発明範囲外となりめっき密着性が劣っている例で、これら以外はいずれも、めっき密着性、強度共に良好な結果となった。

【0035】(実施例2)表1に示す供試材を連続式溶融亜鉛めっきラインの前処理炉にて焼鈍を行い、表3に示すめっき処理を行った。この前処理炉の酸化帯の燃焼空気比は1.05に調節し、還元帯は水素を10質量%含む窒素ガスに水蒸気を導入し水分圧と水素分圧の対数log(PH₂O/PH₂)が-1.2になるように調節した。

【0036】
【表3】

番号	鋼板 記号	酸化率 燃焼空気比	還元率 log(PH ₂ O/P _{H₂})	めっき層(mass%)		プレス 成形性	めっき 密着性	T S	備 考
				Al	Fe				
1	鋼板 A	1.05	-1.2	0.25	8	合格	合格	不合格	比較例
2	鋼板 A	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	不合格	比較例
3	鋼板 A	1.05	-1.2	0.25	12	合格	合格	不合格	比較例
4	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
5	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
6	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
7	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
8	鋼板 B	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
9	鋼板 B	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
10	鋼板 B	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
11	鋼板 B	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
12	鋼板 B	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例
13	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
14	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
15	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
16	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
17	鋼板 C	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
18	鋼板 C	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
19	鋼板 C	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
20	鋼板 C	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
21	鋼板 C	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例
22	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
23	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
24	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
25	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
26	鋼板 D	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
27	鋼板 D	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
28	鋼板 D	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
29	鋼板 D	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
30	鋼板 D	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例
31	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
32	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
33	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
34	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
35	鋼板 E	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
36	鋼板 E	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
37	鋼板 E	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
38	鋼板 E	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
39	鋼板 E	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例
40	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	6	不合格	合格	合格	比較例
41	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	7	合格	合格	合格	本発明例
42	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	10	合格	合格	合格	本発明例
43	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	15	合格	合格	合格	本発明例
44	鋼板 F	1.05	-1.2	0.25	17	合格	不合格	合格	比較例
45	鋼板 F	1.05	-1.2	0.03	15	合格	不合格	合格	比較例
46	鋼板 F	1.05	-1.2	0.1	10	合格	合格	合格	本発明例
47	鋼板 F	1.05	-1.2	0.5	8	合格	合格	合格	本発明例
48	鋼板 F	1.05	-1.2	0.6	5	不合格	合格	合格	比較例

下線付きは本発明範囲外

【0037】溶融亜鉛めっきは、めっき浴温460℃、Alを含有する溶融亜鉛めっき浴でめっきし、窒素ガスワイピングによりめっき付着量を60g/m²に調整した。その後、460～550℃の合金化炉で合金化処理を行い、得られためっき鋼板のプレス成形性とめっき密着性を評価した。

【0038】プレス成形性は、プレス加工におけるめっきのかじりを調べるため、ビード引き抜き試験を行った。試験条件を以下に示す。

- ①サンプル引き抜き巾：30mm
- ②金型：片側がφ4mm円筒、反対側は平板
- ③押し付け荷重：500kg
- ④引き抜き速度：200mm/min
- ⑤塗油：防錆油塗布

【0039】プレス成形性の評価は、かじりが発生し試験片が破断したものを不合格、引き抜けたものを合格と*

した。めっき密着性は、パウダリング性を検査し、その剥離巾が3mm超となった場合を不合格とした。鋼板の強度は、JIS Z 2201に準じて行い、350MPa以上の引っ張り強度を合格とした。評価結果を表3に示す。

40 【0040】番号1～3は鋼板AのSi含有量が本発明範囲外であるため、強度が不足し不合格となった。

【0041】番号4、13、22、31、及び40はめっき層中のFe含有量が本発明範囲外でプレス成形性に劣っている。番号8、17、26、35、及び44はめっき層中のFe含有量が本発明範囲外でめっき密着性が劣っている。

【0042】番号9、18、27、36、及び45はめっき層中のAl含有量が本発明範囲外でめっき密着性が劣っている。番号12、21、30、39、及び48はめっき層中のAl含有量とFe含有量が本発明範囲外で

プレス成形性に劣っている。

【0043】これら以外はいずれも、プレス成形性、めっき密着性、強度共に良好な結果となった。

【0044】（実施例3）表1に示す供試材を連続式溶融亜鉛めっきラインの前処理炉にて焼鈍を行い、表4に示すめっき処理を行った。この前処理炉の酸化帯の燃焼*

* 空気比は1.05に調節し、還元帯は水素を10質量%含む窒素ガスに水蒸気を導入し水分圧と水素分圧の対数 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ が-1.2になるように調節した。

【0045】

【表4】

番号	鋼板記号	酸化帯 燃焼空気比	還元帯 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$	めっき層(mass%)			プレス 成形性	めっき 密着性	耐食性	TS	備考
				Al	Mg	Fe					
1	鋼板A	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	不合格	比較例
2	鋼板B	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
3	鋼板B	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
4	鋼板B	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
5	鋼板B	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
6	鋼板B	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
7	鋼板C	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
8	鋼板C	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
9	鋼板C	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
10	鋼板C	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
11	鋼板C	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
12	鋼板D	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
13	鋼板D	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
14	鋼板D	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
15	鋼板D	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
16	鋼板D	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
17	鋼板E	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
18	鋼板E	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
19	鋼板E	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
20	鋼板E	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
21	鋼板E	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
22	鋼板F	1.05	-1.2	0.25	-	10	合格	合格	△	合格	本発明例
23	鋼板F	1.05	-1.2	0.25	0.03	10	合格	合格	○	合格	本発明例
24	鋼板F	1.05	-1.2	0.25	0.1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
25	鋼板F	1.05	-1.2	0.25	0.5	10	合格	合格	◎	合格	本発明例
26	鋼板F	1.05	-1.2	0.25	1	10	合格	合格	◎	合格	本発明例

下線付きは本発明範囲外

【0046】溶融亜鉛めっきは、めっき浴温460℃、Alを含有する、またはAl及びMgを含有する溶融亜鉛めっき浴でめっきし、窒素ガスワイピングによりめっき付着量を60g/m²に調整した。その後、460～550℃の合金化炉で合金化処理を行い、得られためっき鋼板のプレス成形性とめっき密着性を評価した。

【0047】プレス成形性は、プレス加工におけるめっきのかじりを調べるため、ビード引き抜き試験を行った。試験条件を以下に示す。

①サンプル引き抜き巾：30mm

②金型：片側がφ4mm円筒、反対側は平板

③押し付け荷重：500kg

④引き抜き速度：200mm/min

⑤塗油：防錆油塗布

【0048】プレス成形性の評価は、かじりが発生し試験片が破断したものを不合格、引き抜けたものを合格とした。めっき密着性は、パウダリング性を検査し、その剥離巾が3mm超となった場合を不合格とした。

【0049】耐食性は、150×70mmに切断し自動車用の電着塗装、静電塗装をそれぞれ20μm、80μm行なったサンプルを用意し、カッターでクロスカットを付与した後、CCT30サイクル後の赤錆発生状況を以下に示す評価で評価した。

【0050】CCTは、SST2hr→乾燥4hr→湿※50

※潤2hrを1サイクルとした。評価は△以上を合格とした。

【0051】（赤錆発生状況）

◎：赤錆発生5%未満

○：赤錆発生5%以上10%未満

△：赤錆発生10%以上30%未満

×：30%以上

【0052】鋼板の強度は、JIS Z 2201に準じて行い、350MPa以上の引っ張り強度を合格とした。評価結果を表4に示す。

【0053】番号1は鋼板AのSi含有量が本発明範囲外であるため、強度が不足し不合格となった。本発明では、めっき層中にMgを添加することにより塗装傷部の耐赤錆性が向上した。

【0054】（実施例4）連続式溶融めっきラインを使用し、表5に示す条件で冷延鋼板または熱延鋼板にめっきした時のめっき性を評価した。めっき性の評価は、製品にめっき等のめっき不良が発生した場合、または製品のパウダリング性を検査し、その剥離巾が3mm超となった場合を不合格とした。パウダリング性は、めっき鋼板にテープを貼り付けた後、180度折り曲げ、曲げ戻してテープをはがし、テープに付着しためっきの巾を剥離巾として評価した。結果を表5に示す。

【0055】

【表5】

番号	鋼板 種類	酸化帯	還元帯	鋼板中 Si含有量	めっき浴 (mass%)		評価	備考
		燃焼空気比	$\log(\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2)$		Al濃度	Mg濃度		
1	冷延鋼板	1.05	-1.2	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
2	冷延鋼板	1.05	-1.2	0.6%	0.1	-	合格	本発明例
3	冷延鋼板	1.05	-1.2	0.8%	0.1	-	合格	本発明例
4	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.5%	0.1	-	合格	本発明例
5	冷延鋼板	1.05	-1.2	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
6	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
7	冷延鋼板	0.8	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
8	冷延鋼板	0.9	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
9	冷延鋼板	1	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
10	冷延鋼板	1.1	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
11	冷延鋼板	1.2	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
12	冷延鋼板	1.5	-1.2	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
13	冷延鋼板	1.05	-0.6	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
14	冷延鋼板	1.05	-0.8	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
15	冷延鋼板	1.05	-1.0	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
16	冷延鋼板	1.05	-1.5	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
17	冷延鋼板	1.05	-2.0	1.0%	0.1	-	合格	本発明例
18	冷延鋼板	1.05	-2.6	1.0%	0.1	-	不合格	比較例
19	冷延鋼板	0.9	-1.2	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
20	冷延鋼板	1.2	-1.2	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
21	冷延鋼板	1.5	-1.2	0.4%	0.1	-	不合格	比較例
22	冷延鋼板	1.05	-0.6	0.4%	0.1	-	不合格	比較例
23	冷延鋼板	1.05	-0.8	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
24	冷延鋼板	1.05	-2.0	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
25	冷延鋼板	1.05	-3.0	0.4%	0.1	-	合格	本発明例
26	冷延鋼板	1.05	-3.2	0.4%	0.1	-	不合格	比較例
27	冷延鋼板	0.9	-1.2	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
28	冷延鋼板	1.2	-1.2	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
29	冷延鋼板	1.5	-1.2	2.0%	0.1	-	不合格	比較例
30	冷延鋼板	1.05	-0.6	2.0%	0.1	-	不合格	比較例
31	冷延鋼板	1.05	-0.8	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
32	冷延鋼板	1.05	-2.0	2.0%	0.1	-	合格	本発明例
33	冷延鋼板	1.05	-2.2	2.0%	0.1	-	不合格	比較例
34	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.02	-	不合格	比較例
35	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.05	-	合格	本発明例
36	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.2	-	合格	本発明例
37	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.25	-	合格	本発明例
38	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.3	-	不合格	比較例
39	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	0.1	合格	本発明例
40	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	0.5	合格	本発明例
41	冷延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	1	合格	本発明例
42	熱延鋼板	1.05	-1.2	1.0%	0.1	-	合格	本発明例

下線付きは本発明範囲外

【0056】番号7は酸化帯における燃焼空気比が本発明範囲外であるため十分な鉄酸化膜を形成できず、不めっきが発生し不合格となった。番号12、21、及び29は燃焼空気比が本発明範囲外であるため鉄酸化膜が厚すぎてパウダリング性が劣っていた。

【0057】番号13、22、及び30は還元帯における水分圧と水素分圧の対数が本発明外であるため鉄酸化膜を十分還元できず、パウダリング性が劣化し不合格となった。番号18、26、及び33は還元帯における水分圧と水素分圧の対数が本発明外であるため鋼板表面に SiO_2 の外部酸化膜が形成し、不めっきが発生して不

* 合格となった。

【0058】これら以外はいずれも、良好なめっき性を示した。

【0059】

【発明の効果】以上述べたように、本発明における鋼板は、Si含有高強度鋼板の表面にZn-Al-Fe合金めっき、またはZn-Al-Mg-Fe合金めっきを施すことにより優れた耐食性を得ることができ、また、本発明の製造方法に従うと、Si含有高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するにあたり、その製造効率を著しく向上させることができ、その工業的意義は大きい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C	2/40	C 2 3 C	2/40
(72)発明者 畑中 英利		(72)発明者 近藤 泰光	
君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社君		富津市新富 20 - 1 新日本製鐵株式会社技	
津製鐵所内		術開発本部内	
		F ターム (参考)	4K027 AA02 AA23 AB05 AB26 AB28
			AB42 AB44 AC12 AC73 AE03
			AE12 AE27 AE33 AE34

PAT-NO: JP02001279412A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001279412 A
TITLE: Si-CONTAINING GALVANIZED
HIGH STRENGTH STEEL SHEET
HAVING GOOD CORROSION
RESISTANCE AND ITS
MANUFACTURING METHOD
PUBN-DATE: October 10, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HONDA, KAZUHIKO	N/A
TAKAHASHI, AKIRA	N/A
HATANAKA, HIDETOSHI	N/A
KONDO, YASUMITSU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON STEEL CORP	N/A

APPL-NO: JP2000092234
APPL-DATE: March 29, 2000

INT-CL (IPC): C23C002/06 , C22C018/00 ,
C22C038/00 , C22C038/02 ,
C23C002/28 , C23C002/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high Si-containing high strength galvanized steel sheet having good a coating property and an excellent corrosion resistance without requiring new equipments, and its manufacturing method.

SOLUTION: A Zn-Al-Fe alloy plating or a Zn-Al-Mg-Fe alloy plating is formed on the surface of a steel sheet containing 0.4-2.0 wt.% Si which is the oxidized state (SiO_2) in the inner sheet. The inner SiO_2 is produced at the time, the steel sheet is oxidized under atmosphere having 0.9-1.2 fuel/air ratio in the oxidizing zone, and successively is reduced in the reducing zone, under an atmosphere controlled where the Si content (mass %) (CSi), a water partial pressure (PH_2O) and a hydrogen partial pressure (PH_2) satisfy the following inequality. $-0.8 \geq \log(\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2) \leq -0.5\text{CSi}-3$.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO